Beitrag zur Kenntnis der 3-Arylamino-chinolone-4

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Freiburg
in der Schweiz

zur Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt von

Anton Schürch
aus Rothenburg
(Luzern)

1948

Druck: Calendaria AG., Immensee

Beitrag zur Kenntnis der 3-Arylamino-chinolone-4

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Freiburg
in der Schweiz

zur Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt von

Anton Schürch
aus Rothenburg
(Luzern)

Druck: Calendaria AG., Immensee

Auf Antrag der Herren Professoren H. de Diesbach und L. Chardonnens von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg in der Schweiz angenommen.

Freiburg, den 1. März 1948.

Der Dekan:
L. Weber.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Freiburg in der Schweiz auf Veranlassung und unter Leitung des Vorstehers des genannten Institutes, Herrn Prof. Dr. H. de Diesbach, ausgeführt.

Es ist mir eine liebe Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer und Chef für das mir während meiner Studienzeit bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Prof. Dr. Louis Chardonnens bin ich für seine liebevolle Unterstützung und für die tatkräftige Förderung meiner Ausbildung zu großem Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

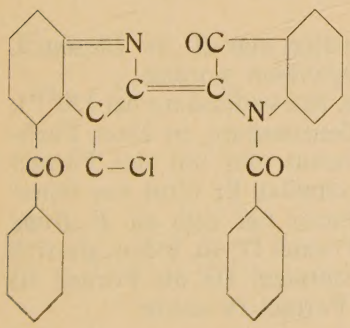
https://archive.org/details/IA41538116_0064

Einleitung und theoretischer Teil.

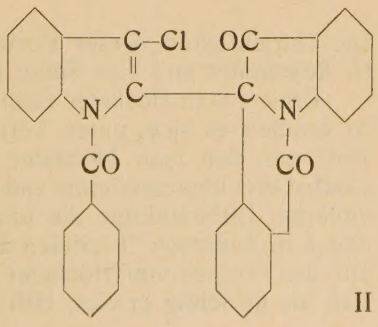
Die Benzoylierung des Indigos mit Benzoylchlorid in einer Suspension von Pyridin durch Kochen während zwanzig Minuten ergibt nach *Th. Posner*[1]) violette Kristalle des Dibenzoyl-indigos, welche bei 257° schmelzen. Verlängert man die Reaktionszeit, so erhält man, durch einen noch nicht bekannten Mechanismus, nach *G. Heller*[2]) das farblose Tetra-benzoyl-leuko-indigo.

Je nachdem man bei hoher Temperatur Indigo und Benzoylchlorid mit oder ohne Kondensationsmittel behandelt, erhält man verschiedene Produkte. Seit Jahren wurden von verschiedener Seite Untersuchungen angestellt zur Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen. Die bis jetzt vorgeschlagenen Formeln beruhen entweder auf theoretischen Betrachtungen oder auf dem Studium von Abbauprodukten dieser Verbindungen.

Wenn man eine Suspension von Indigo in Benzoylchlorid kurze Zeit nahe zum Sieden erhitzt, geht der Farbstoff bald in Lösung; und wenn man die rote Lösung in Alkohol gießt, so fällt ein gelbliches Produkt aus, das bei 243° schmilzt und der Bruttoformel $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$ entspricht. Diese Verbindung nennt man »Dessoulavy-Körper«[3]). *Th. Posner*[4]) hatte, ohne Beweise, dieser Verbindung die Formel I zugeschrieben. *H. de Diesbach, O. Jacobi* und *C. Taddei*[5]) schlugen die Formel II vor, welche heute nicht mehr aufrechterhalten werden kann.



I

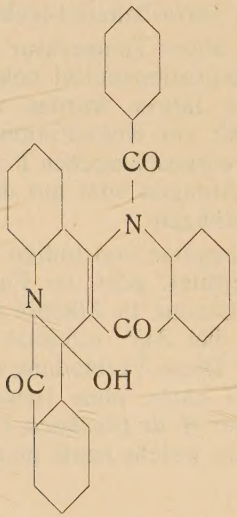


II

Wird der »Dessoulavy-Körper« in konz. Schwefelsäure in der Kälte oder bei Wasserbadtemperatur aufgelöst, so bildet sich eine gelbe Verbindung, die bei 354° schmilzt und der Formel $C_{30}H_{18}O_4N_2$ entspricht. Man nennt sie Höchster Gelb R.[6]). Diese Umwandlung, die unter Entweichen von Salzsäure vor sich geht, könnte so erklärt werden, daß ein Chloratom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt worden wäre.

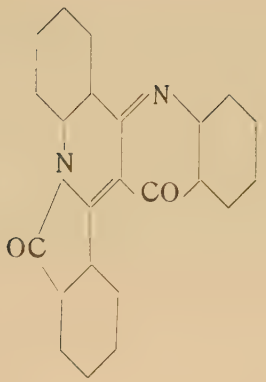
Höchster Gelb R kann auch auf andere Art hergestellt werden, z. B. indem man Indigo mit Benzoylchlorid[7]) oder Benzoesäureanhydrid[8]) mit Zinkchlorid erwärmt. Bis heute wurde auf Grund von Abbauprodukten von *E. Hope, R. W. Kersey* und *D. Richter*[9]) die folgende Formel vorgeschlagen:

III



Die Unrichtigkeit dieser Formel ist später von *H. de Diesbach, G. Rey-Bellet* und *Tao-Shing Kiang*[10]) bewiesen worden.

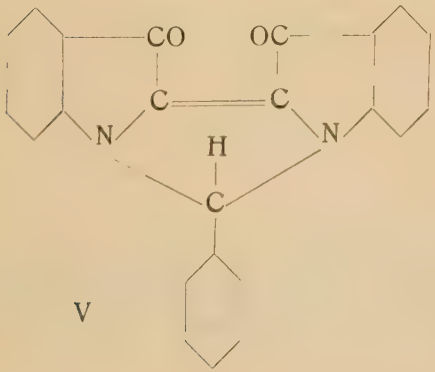
Erhitzt man Höchster Gelb R in konz. Schweifelsäure bei 130°[11]), so wandelt es sich, unter Verlust von Benzoesäure, in einen Farbstoff um, den man Höchster Gelb U nennt, der mit der Formel $C_{23}H_{12}O_2N_2$ übereinstimmt und bei 287° schmilzt. Er färbt aus seiner violetten Dithionitküpe die pflanzliche Faser tief gelb an. *E. Hope* und *J. S. Anderson*[12]) leiteten dafür die Formel IV ab, indem sie sich auf die Formel von Höchster Gelb R stützten. Da die Formel III sich als unrichtig erwies, fällt auch die Formel IV dahin.



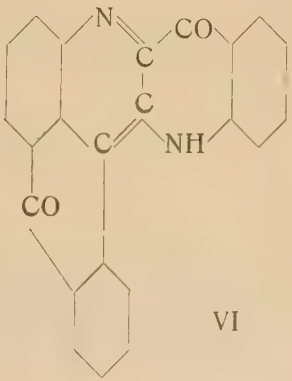
IV

Erhitzt man den »Dessoulavy-Körper« während einiger Zeit über seinen Schmelzpunkt, so verwandelt er sich unter Verlust von Benzoylchlorid in einen Farbstoff um, dem die Formel $C_{23}H_{12}O_2N_2$ zukommt, der bei 283° schmilzt und und aus seiner violetten Küpe die pflanzliche Faser ebenfalls tiefgelb färbt, aber mit Höchster Gelb U nicht identisch ist. Er wurde erstmals durch *G. Engi* [13]) in folgender Weise hergestellt:

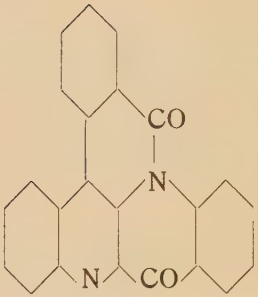
Er ließ auf Indigo, der in Nitrobenzol suspendiert war, Benzoylchlorid oder Phenylchloroform in Gegenwart von Kupferpulver bei 160° einwirken. Der Farbstoff befindet sich im Handel unter dem Namen Indigogelb 3 G. Für diesen Körper wurden vier Formeln vorgeschlagen von *G. Engi* (V), *Posner* und *Hofmeister* (VI) [14]), *E. Hope* und *D. Richter* (VII) [15]), und *H. de Diesbach, E. de Bie* und *F. Rubli* (VIII) [16]):



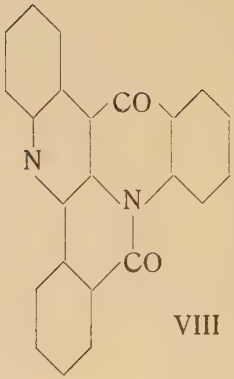
V



VI

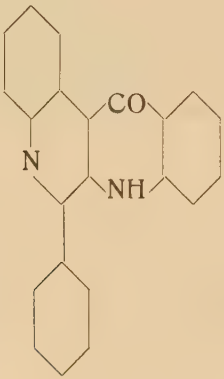


VII



VIII

Die ersten zwei Formeln wurden später aufgegeben. Die Formel VIII bezog sich auf den Abbau des Farbstoffes durch Alkalischmelze. Man erhielt Phtalsäure, ein Dioxy-indolo-chinolin der Formel $C_{15}H_{10}O_2N_2$ und ein Indolo-chinolin der Formel $C_{15}H_{10}N_2$. Die von *H. de Diesbach* und *E. Moser* [17]) ausgeführten Alkalischmelzen des 2-Phenyl-(4'-oxo-1',4'-dihydro-chinolino-2'3:2,3)-chinolins (IX) gaben

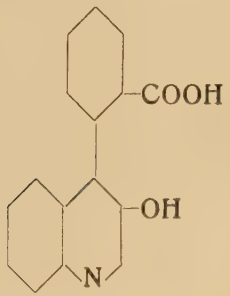


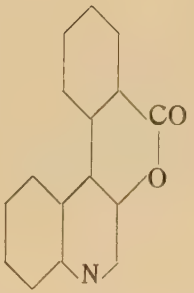
IX

das gleiche Indolo-chinolin und es schien sich die vorgeschlagene Formel zu bestätigen. Es gelang jedoch *H. de Diesbach* und *O. Klement* [18]), ein Produkt der Formel VIII zu synthetisieren, welches aber nicht dem Indigogelb 3 G entsprach.

Das Ziel dieser Arbeit war, die von *E. Hope* und *D. Richter*[15]) für Indigogelb 3 G aufgestellte Formel einer weitern Kritik zu unterziehen. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Formel haben die Autoren nicht gegeben. Sie erhitzten den Farbstoff in einem Stahlautoklaven mit 10 % Natronlauge auf 222° und erhielten außer Anthranilsäure eine zwischen 220 und 230° schmelzende Säure von der Formel $C_{16}H_{11}O_3N$. Beim Schmelzen verwandelt sich die Säure in ein Lacton von der Formel $C_{16}H_9O_2N$, welches bei 215° schmilzt. Nach der Formel VII sollten Säure und Lacton folgende Formeln zukommen:

X



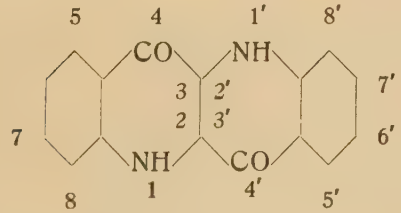


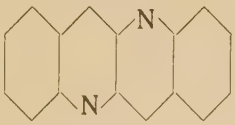
XI

Konstitutionsbeweise wurden nicht angegeben. *G. Cavin*[19]) hat sich ohne Erfolg bemüht, diese Körper zu synthetisieren.

Ein Jahr nach der Publikation von *E. Hope* und *D. Richter*[15]) haben zwei englische Forscher, *A. D. Ainley* und *R. Robinson*[20]) versucht, eine Verbindung folgender Konstitution zu synthetisieren:

XII





XIII

Der Stammkörper des Produktes XII wäre die Substanz XIII. Die Bezeichnung von XIII und XII lautet:

2,3-(3′,2′-Chinolino)-chinolin, das die englischen Forscher Epindolin nennen und:

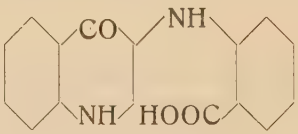
4-Oxo-(4'-oxo-1',4'-dihydro-chinolino-3',2' : 2,3)-1,4-dihydro-chinolin. Die englischen Autoren nennen es Epindolidion. Es sei bemerkt, daß diese Verbindung mit dem Indigo isomer ist.

Wenn man die von *E. Hope* und *D. Richter* [15]) aufgestellte Formel VII betrachtet, so bemerkt man, daß sie als ein Abkömmling des Epindolins betrachtet werden kann.

Zur Synthese von Epindolidion und seinen Derivaten.

Durch Kondensation von 4-Oxo-1-benzoyl-tetrahydro-chinolin mit o-Nitroso-benzoesäureester haben *A. D. Ainley* und *R. Robinson* [20]) nach dem Verseifen des erhaltenen Zwischenproduktes eine Säure der Formel XIV isoliert:

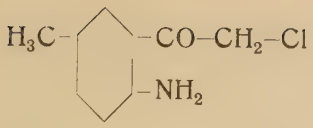
XIV



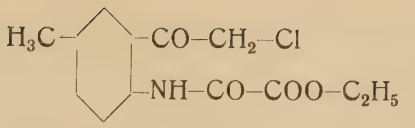
Ein Ringschluß zu Epindolidion (XII) konnte nicht bewerkstelligt werden.

Bessere Resultate erhielten die genannten Autoren durch den folgenden Weg:

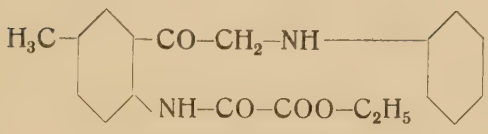
Sie stellten nach *F. Kunckell* [21]) durch Kondensation von p-Acettoluidid mit Chloressigsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid das m-Methyl-o-acetylamino-ω-chloracetophenon her. Es ist zu bemerken, daß diese Verbindung bei der Reaktion nur als Nebenprodukt entsteht, während das Hauptprodukt aus o-Methyl-m-acetylamino-ω-chlor-acetophenon besteht. Die Acetylverbindung geht durch Behandeln mit kochender Salzsäure in die erwartete Base über (XV). Dieses Amin wurde mit Aethoxalylchlorid acyliert (XVI) und das Chlor durch p-Toluidin, in Acetonlösung unter Zusatz von Kaliumjodid, ausgetauscht. Man erhält das Produkt XVII.



XV

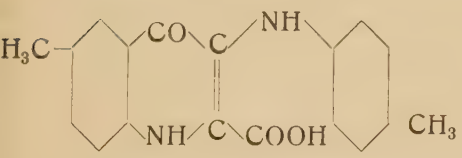


XVI

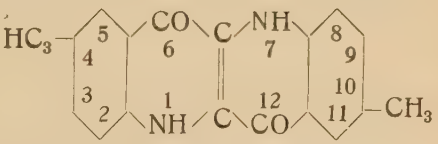


XVII

Durch Erhitzen des letzten Produktes in alkoholisch-alkalischer Lösung tritt Ringschluß ein, während gleichzeitig der Ester verseift wird. Die in dieser Weise erhaltene Säure XVIII gibt durch Ringschluß mit 70 % Schwefelsäure das 4,10-Dimethyl-epindolidion-(6,12) XIX *).



XVIII



XIX

Man muß sich zuerst die Frage stellen, warum die Autoren die Dimethylverbindung (XIX) und nicht die Substanz XII hergestellt haben. Der Grund dieser Wahl ist in dem eigentümlichen Verhalten der acylierten 2-Amino-acetophenone gegenüber Halogen zu ersehen. Es ist z. B. bekannt, daß o-Acetylamino-acetophenon in Eisessiglösung im Kern bromiert wird [22]). Weitere Beispiele werden unten besprochen. Es blieb also den englischen Autoren keine andere Möglichkeit, ein in der Seitenkette halogeniertes 2-Amino-acetophenon zu erhalten, als die des eingeschlagenen Weges.

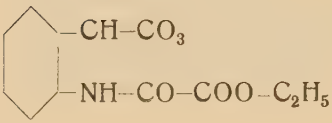
G. Cavin [19]) hat das Problem wieder aufgegriffen. Er stellte wiederum fest, daß 2-Acetylamino-acetophenon in Eisessig im Kern

*) Die Autoren beziffern diese Verbindung nicht nach dem von mir angenommenen Schema (XII), sondern fortlaufend (siehe Formel XIX).

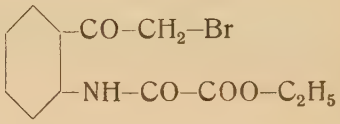
dibromiert wird, in Chloroform aber teilweise in der Seitenkette bromiert werden kann. Die erhaltenen Produkte sind nicht einheitlich. Ersetzte er die Acetylgruppe durch die saurer wirkende Formylgruppe, so traten in Eisessiglösung wiederum zwei Bromatome in den Kern ein. In Chloroformlösung aber erhielt er, allerdings in schlechter Ausbeute, ein ω-Brom-derivat.

Ersetzt man die Acetyl- oder Formylgruppe durch die Benzoylgruppe, so wird nach *H. de Diesbach* und *O. Klement*[23]) einheitlich in der Seitenkette bromiert, sogar in Eisessiglösung.

G. Cavin[19]) hat 2-Amino-acetophenon mit Aethoxalylchlorid kondensiert und das Produkt XX erhalten. In Chloroformlösung erfolgt die Bromierung glatt in der Seitenkette zum Produkt XXI.



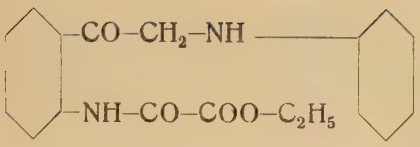
XX



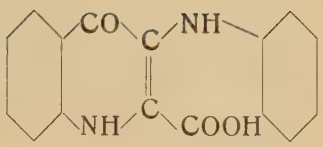
XXI

Die in der Seitenkette bromierten 2-Amino-acetophenonderivate können aber auch in glatter Weise nach andern Methoden dargestellt werden. Ich habe im Laufe meiner Arbeit größtenteils folgendes Verfahren angewandt: Das 2-Nitro-acetophenon wird nach *P. Ruggli*[24]) in Chloroformlösung bromiert und das erhaltene ω-Bromderivat durch Kupferpulver in konz. Schwefelsäure zur entsprechenden Aminoverbindung reduziert. Die so erhaltene Aminoverbindung kann dann mit beliebigen Säureresten acyliert werden. Anstatt 2-Nitro-acetophenon zu bromieren, kann man diese Verbindung direkt herstellen durch Kondensation von 2-Nitro-benzoylchlorid mit Diazo-methan[25]) und Zersetzung des entsprechenden Diazoketons mit Bromwasserstoffsäure.

G. Cavin[19]) hat durch kurzes Erhitzen des bromierten Produktes XXI mit Anilin in alkoholischer Lösung das 2-Aethoxalylamino-ω-anilino-acetophenon erhalten. Dieses Produkt geht in wässrig-alkoholisch-alkalischer Lösung in ein Chinolinderivat über (XXII), welches in einer Suspension von Nitrobenzol mit Phosphorpentoxyd das Epindolidion (XII) gibt.



XXI



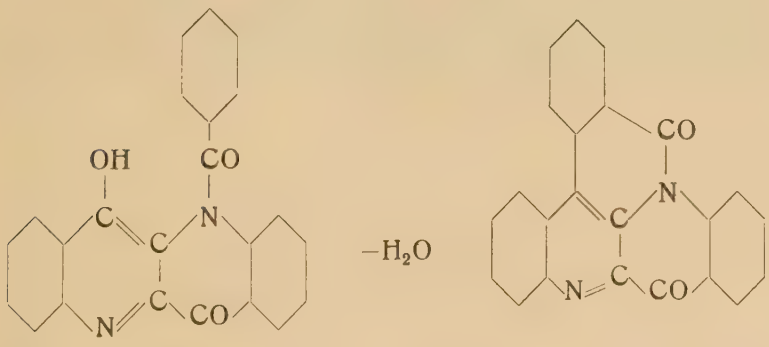
XXII

Das äußerst schwerlösliche gelbe Produkt wurde durch Sublimation gereinigt.

Versuche zur Darstellung von N-substituierten Epindolidionderivaten.

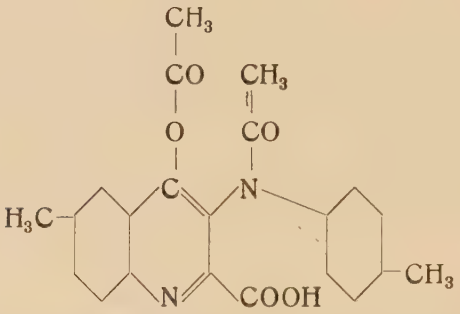
a) N-Benzoylderivate.

Man konnte sich fragen, ob man im Epindolidion eine Iminogruppe benzoylieren kann. Es lag dann die Hoffnung nahe, durch ein geeignetes Kondensationsmittel eine Verbindung zu erhalten, die der von *E. Hope* und *D. Richter*[15]) aufgestellten Formel für Indigogelb 3 G entsprechen würde.



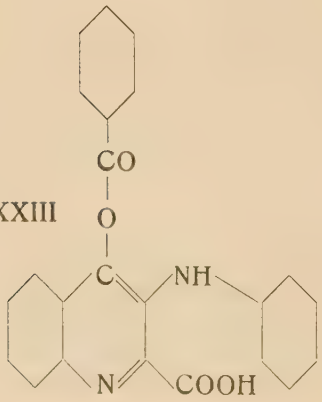
Angestellte Versuche, um das Epindolidion in Chinolinlösung mit Benzoylchlorid allein oder in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu benzoylieren, schlugen fehl. Es mußte infolgedessen ein Umweg gesucht werden, indem, vor dem Ringschluß zu Epindolidion, d. h. in der Säure XXII eine Benzoylgruppe eingeführt werden sollte.

A. D. Ainley und *R. Robinson*[26]) haben die mit der Säure XXII nahe verwandte Säure XVIII der Acetylierung unterworfen. Sie verwendeten Acetylchlorid in Pyridinlösung in der Wärme. Sie erhielten eine Diacetylverbindung, welcher sie folgende Konstitutionsformel gaben:

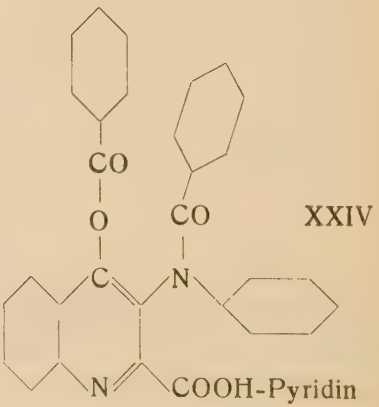


Durch Benzoylierung der Säure XXII in der Kälte erhielt ich eine Mono-benzoylverbindung, welcher die Formel XXIII zukommt. Wurde aber die Reaktion in der Wärme, ebenfalls in Pyridinlösung, ausgeführt, so trat eine zweite Benzoylgruppe ein. Es zeigte sich aber, daß man eine schöne rote Verbindung erhielt, welche, in Chlorbenzol kristallisiert, prächtige Nadeln liefert, die bei 276—277° schmelzen. Die Analyse weist auf ein beständiges Pyridinsalz der Formel XXIV. Weder durch Behandeln mit Säuren, noch mit Basen, konnte daraus die freie Säure hergestellt werden.

XXIII

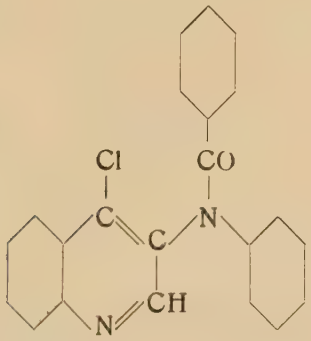


XXIV



Ich versuchte nun die Säure XXII durch Kochen in Benzoylchlorid zu benzoylieren. Aus der Reaktionsmasse wurde eine carboxylfreie Substanz erhalten, welcher folgende Konstitution zukommt:

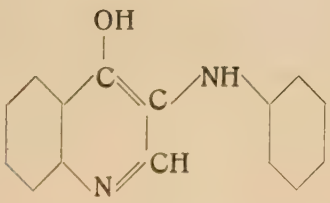
XXV



Dieser Befund zeigt, daß die Carboxylgruppe abgespalten worden ist und außerdem die in 4-Stellung sitzende Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt wurde.

Dieser Vorgang wurde durch den folgenden Versuch unterstützt. Erhitzt man die Säure XXII über ihren Schmelzpunkt, so wird sie decarboxyliert und man erhält in guter Ausbeute das 3-Ani-

XXVI

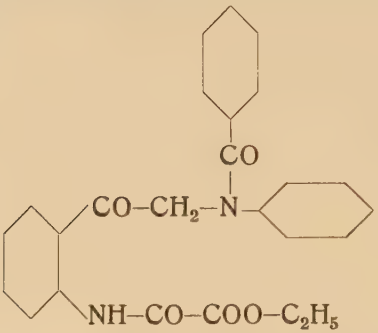


lino-4-oxy-chinolin (XXVI). Kocht man diese Base mit Benzoylchlorid, so erhält man glatt die Verbindung XXV.

Es blieb noch ein letzter Weg offen, nämlich, vor dem Ringschluß zum Chinolinderivat das sekundäre Stickstoffatom zu benzoylieren. Das 2-Aethoxalylamino-ω-anilino-acetophenon läßt sich

in Pyridinlösung glatt benzoylieren und es entsteht die entsprechende Benzoylverbindung der Formel XXVII.

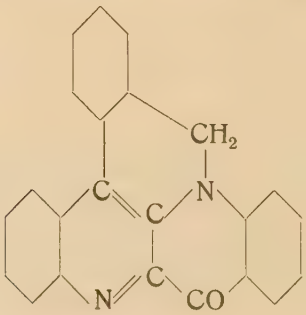
XXVII



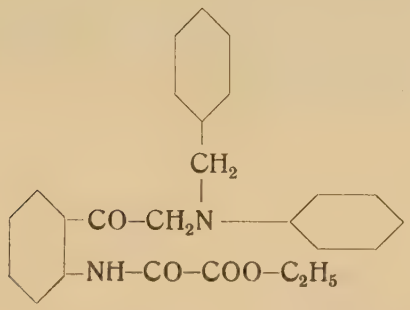
Leider scheint die Anwesenheit der Benzoylgruppe die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der benachbarten Methylengruppe ungünstig zu beeinflussen. Nach den üblichen Bedingungen, d. h. mit schwacher Alkalilauge tritt nur Verseifung des Esters zur entsprechenden Säure ein. Erhöht man die Konzentration des Alkalis, so tritt kein Chinolinringschluß ein, sondern man erhält das 2-Amino-ω-benzoyl-anilino-acetophenon (XXXVIII) durch Abspaltung des Oxalsäurerestes.

b) N-Benzylderivate.

Da die oben erwähnten Benzoylierungsversuche nicht zum Ziel führten, wurde die Benzoylgruppe im Verlauf der weitern Untersuchungen durch die Benzylgruppe ersetzt. Bei positiven Resultaten lag die Hoffnung nahe, ein Epindolinderivat folgender Konstitution zu erhalten, welches nachträglich oxydiert werden könnte. Daher

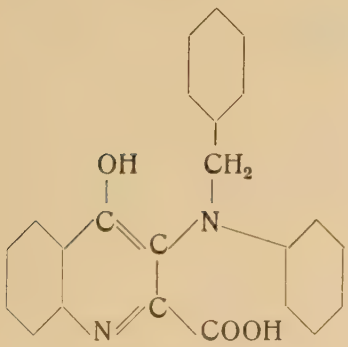


wurde das 2-Aethoxalylamino-ω-brom-acetophenon mit Benzylanilin zum 2-Aethoxalylamino- ω -benzylanilino-acetophenon kondensiert.

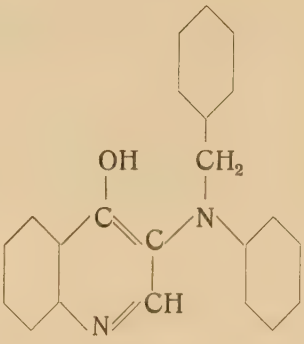


XXVIII

Ein Versuch, den Chinolinring in alkoholisch-wässriger Lösung zu schließen, zeigte, daß das zu erwartende Chinolin-2-carbonsäure-Derivat (XXIX) nur in Spuren entstand. Hauptprodukt der Reaktion war das entcarboxylierte Produkt, d. h. das 3-Benzylanilino-4-oxychinolin (XXX).



XXIX

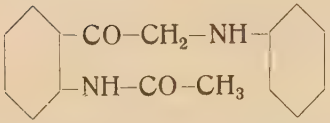


XXX

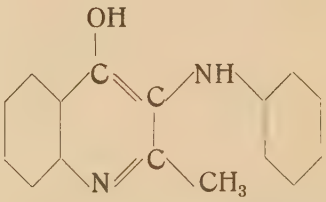
Diese Tatsache zeigt den Einfluß des am Stickstoff sitzenden Substituenten. Es wurde oben erwähnt, daß die am Stickstoff sitzende Benzoylgruppe (XXVII) den Ringschluß verunmöglicht. Die Gegenwart einer Benzylgruppe erlaubt zwar die Bildung des Chinolinringes, verursacht aber die Entcarboxylierung der entstandenen Säure.

c) N-Benzoyl- und -Benzylderivate aus Acetylverbindungen.

Eine weitere Möglichkeit bestand noch darin, 2-Acetylamino-acetophenon-Derivate in die entsprechenden Chinolinderivate überzuführen und dann die Methylgruppe in 2-Stellung zur Säure zu oxydieren. Ich stellte fest, daß das von mir aus 2-Acetylamino-ω-brom-acetophenon (XXXI) sich leicht in 2-Methyl-3-anilino-4-oxy-chinolin (XXXII) verwandeln läßt.

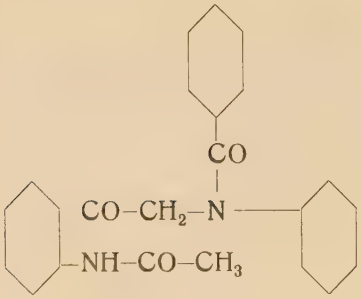


XXXI

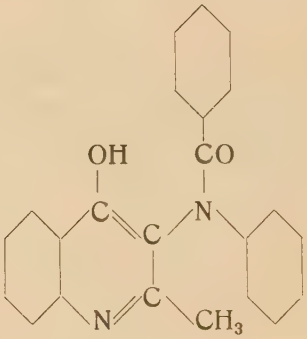


XXXII

Benzoyliert man die Verbindung XXXI in Pyridinlösung, so erhält man die erwartete N-Benzoylverbindung von der Formel XXXIII.



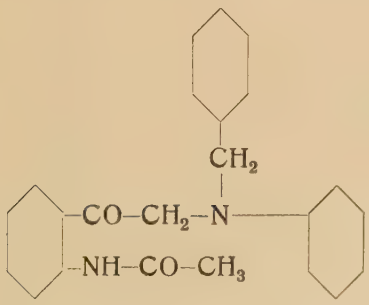
XXXIII



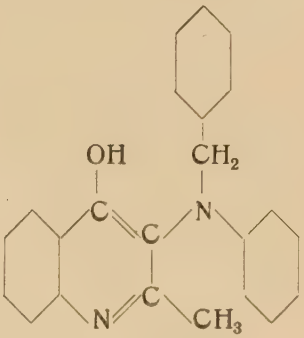
XXXIV

Beim Versuch, den Ring zu schließen, erhält man sehr wenig des entsprechenden Chinolinderivates XXXIV. Der Hauptanteil wird durch das verwendete Alkali zum Amin XXXVIII gespalten.

Ersetzt man die Benzoylgruppe durch die Benzylgruppe, indem man das 2-Acetylamino-ω-brom-acetophenon mit Benzylanilin in Reaktion bringt, so erhält man das Produkt XXXV. Auch hier tritt durch verdünnte Alkalilösung hauptsächlich Spaltung zum Amin XXXVII ein, während die Verbindung XXXVI nur in ganz geringen Mengen entsteht.

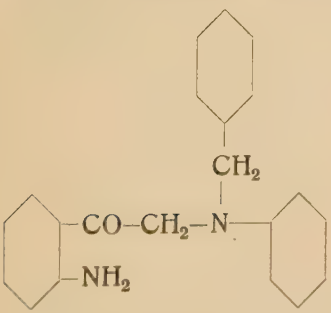


XXXV

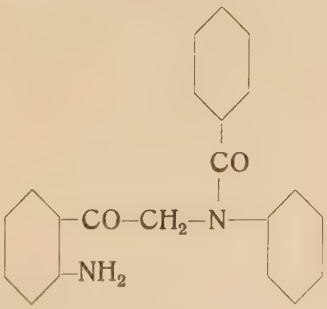


XXXVI

In Produkt XXVIII ist der Ringschluß noch möglich, allerdings unter Abspaltung der Carboxylgruppe. Durch die Anwesenheit der Benzylgruppe scheint aber die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe so gehemmt zu sein, daß sie mit der weniger reaktionsfähigen Carbonylgruppe des Acetylrestes nicht mehr reagiert. Als Reaktionsprodukt erhält man das Amin XXXVII.

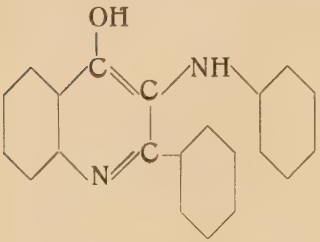


XXXVII

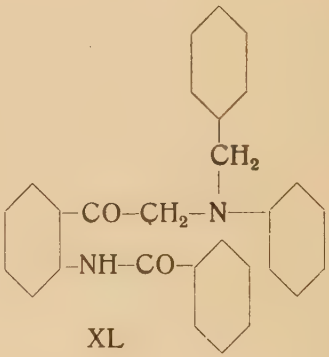


XXXVIII

Dieselben Verhältnisse habe ich bei 2-Benzoylamino-ω-anilino-acetophenon beobachtet. Behandelt man das 2-Benzoyl-amino-ω anilino-acetophenon [23]) mit alkoholischem Alkali, so bildet sich glatt das 2-Phenyl-3-anilino-4-oxy-chinolin (XXXIX). Stellt man das 2-Benzoylamino-ω-benzylanilino-acetophenon (XL) nach den üblichen Methoden dar und versucht hierauf den Ring zu schließen, so erhält man das Amin XXXVII.

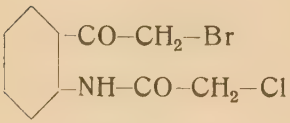


XXXIX

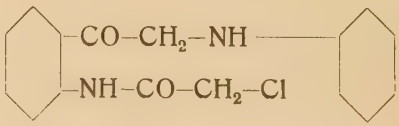


XL

Da die N-substituierten 3-Anilino-derivate des 2-Methyl-chinolins nicht darzustellen waren, versuchte ich die Acetylgruppe durch die saurer reagierende Chloracetylgruppe zu ersetzen. Durch Acetylieren des 2-Amino-ω-bromacetophenons mit Chloracetylchlorid erhielt ich die Verbindung XLI, welche mit Anilin in alkoholischer Lösung das 2-Chloracetylamino-ω-anilino-acetophenon gibt (XLII). Das Chloratom wird unter diesen Bedingungen nicht ausgetauscht.

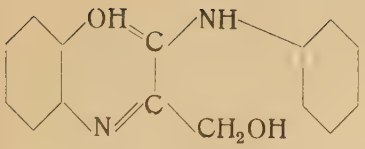


XLI

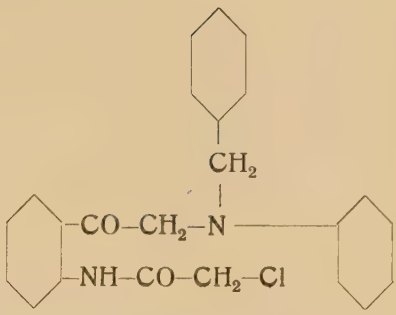


LXII

Der Ringschluß wurde wie üblich in alkalischer Lösung ausgeführt, wobei gleichzeitig das Chloratom der Seitenkette durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird.



XLIII



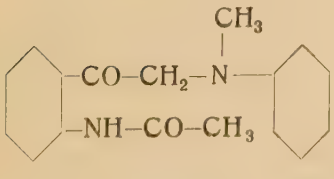
XLIV

Die neue Verbindung ließ sich aber nicht durch Wasserabspaltung in Epindolion verwandeln.

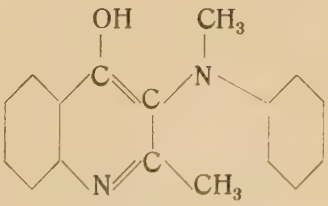
Die aus 2-Chloracetylamino-ω-brom-acetophenon mit Benzylanilin hergestellte Verbindung XLIV ergab mit alkoholischer Alkalilösung nicht das entsprechende Chinolinderivat.

d) N-Methylderivate.

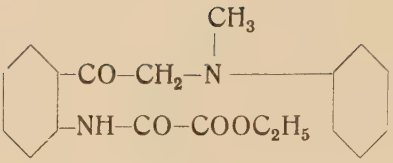
Man kann sich fragen, ob das tertiäre Stickstoffatom im Anilinrest oder die an ihm haftende Benzyl- bzw. Benzoylgruppe den Ringschluß verhindert. Zur Erläuterung dieser Frage habe ich die Verbindungen XLV und XLVII aus 2-Acetylamino-ω-brom-acetophenon bzw. 2-Aethoxalylamino-ω-brom-acetophenon mit Methylanilin hergestellt, die mit verdünntem Alkali in alkoholischer Lösung glatt zu den entsprechenden Chinolinderivaten geschlossen werden (XLVI bzw. XLVIII). Das Produkt XLVII wird beim Ringschluß decarboxyliert.



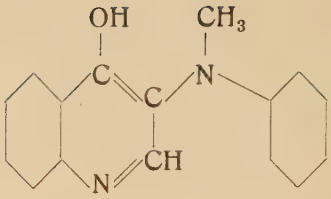
XLV



XLVI



XLVII



XLVIII

Es zeigt sich also, daß der Benzyl- bzw. Benzoylrest den Ringschluß zum Chinolinderivat verhindert, und daß das Chinolinderivat sich um so leichter bildet, je saurer die Acylgruppe des 2-Acylaminorestes ist. Den Grund der Decarboxylierung muß man im tertiären Stickstoffatom erblicken.

Praktischer Teil.

A. Die Ausgangsmaterialien.

1. 2-Nitro-acetophenon:

Diese Verbindung wurde am zweckmäßigsten nach *L. A. Elson, Ch. S. Gibson* und *J. D. A. Johnson*[27]) durch Nitrieren des Acetophenons mit konz. Salpetersäure bei einer Temperatur von —7° hergestellt. Das flüssige *2*-Nitro-acetophenon, welches als Nebenprodukt auftritt, wird vom festen *3*-Nitro-acetophenon (Hauptprodukt) getrennt und durch Vakuumdestillation gereinigt.

2. 2-Nitro-ω-brom-acetophenon:

Man erhält diese Verbindung auf zwei Wegen:

a) Durch Bromieren des *2*-Nitro-acetophenons nach *P. Ruggli* und *H. Reichwein*[24]) in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Brom unter Belichten mit einer 300-Watt-Lampe.

b) Durch Behandeln von *2*-Nitro-benzoylchlorid nach *F. Arndt, B. Eistert* und *W. Partale*[25]) mit Diazomethan. Man isoliert das entstandene Diazoketon und behandelt es in Eisessiglösung mit Bromwasserstoffsäure.

3. 2-Amino-acetophenon:

Diese Verbindung wurde nach *L. A. Elson, Ch. S. Gibson* und *J. D. A. Johnson*[27]) durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure erhalten.

4. 2-Amino-ω-brom-acetophenon:

Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure erhält man nach *P. Ruggli* und *H. Reichwein*[29]) das Amin.

B. 2-Acyl-amino-acetophenone.

1. **2-Benzoylamino-acetophenon:**

Das Amino-acetophenon wurde nach *Camps*[28]) mit Benzoylchlorid in aetherischer Lösung acyliert. Die Benzoylverbindung schmilzt bei 98°.

2. **2-Aethoxalylamino-acetophenon** (XX):

Man erhält diese Verbindung nach *G. Cavin*[19]) durch Versetzen der aetherischen Lösung des Amins mit Aethoxalylchlorid. Die Substanz bildet weiße Kristalle, die bei 128° schmelzen.

3. **2-Benzoylamino-ω-brom-acetophenon:**

H. de Diesbach und *O. Klement*[23]) erhielten diese Verbindung durch Bromierung des 2-Benzoylamino-acetophenons in Eisessig.

4. **2-Acetylamino-ω-brom-acetophenon:**

P. Ruggli und *H. Reichwein*[29]) stellten diese Verbindung durch Eintropfen einer aetherischen Lösung des entsprechenden Amins (A 4) in Essigsäureanhydrid dar.

5. **2-Aethoxalylamino-ω-brom-acetophenon** (XXL):

Die Bromierung des 2-Aethoxalylamino-acetophenons (XX) erfolgt nach *G. Cavin*[19]) durch Zugabe von Brom in Chloroformlösung zu einer Chloroformlösung des Ausgangsmaterials unter Belichten mit einer starken Lampe.

6. **2-Chloracetylamino-ω-brom-acetophenon** (XLI):

Diese Verbindung stellte ich wie folgt her:

Zu einer aetherischen Lösung von 2-Amino-ω-brom-acetophenon, in welcher Calciumcarbonat suspendiert ist, wird eine aetherische Lösung von Chloracetylchlorid hinzugegeben. Die abfiltrierte Lösung wird eingedampft, wobei etwas Reaktionsprodukt isoliert wird. Die Hauptmenge ist mit dem Calciumcarbonat vermengt. Dieses wird in Salzsäure gelöst und der Rückstand in Alkohol umkristallisiert. Der Körper bildet weiße Nadeln, welche bei 114° schmelzen.

0,1849 g Substanz geben 8,3 ccm N_2 (16°, 701 mm)

$C_{10}H_9O_2NClBr$ Ber. N 4,82 %

Gef. N 4,89 %

C. 2-Acylamino-ω-arylamino-acetophenone.

1. **2-Acetylamino-ω-anilino-acetophenon** (XXXI):

Ein Gemisch von 3 g 2-Acetylamino-ω-brom-acetophenon (B 4), 40 ccm Alkohol und 2,2 g Anilin (2 Mol) wird während 5 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß von geringen Verunreinigungen ab. Beim Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt (82 % d. Th.) in gelben Nadeln aus. Nochmals aus Alkohol umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 138°.

*) 3,010 mg Substanz gaben 0,274 ccm N_2 (17°, 715 mm)

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,44 %
Gef. N 10,08 %

2. **2-Benzoylamino-ω-anilino-acetophenon:**

Diese Verbindung wurde nach *H. de Diesbach* und *O. Klement*[23]) durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des entsprechenden bromierten Produktes (B 5) mit Anilin erhalten. Die erhaltenen gelben Kristalle schmelzen bei 166°.

3. **2-Aethoxalylamino-ω-anilino-acetophenon** (XXI):

Abweichend von der Vorschrift von *G. Cavin*[19]) habe ich dieses Produkt folgenderweise hergestellt: 6 g 2-Aethoxalylamino-ω-brom-acetophenon (B 5) werden in 70 ccm Alkohol gelöst, mit 3,6 g Anilin versetzt und die Lösung während 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisieren hellgelbe Nadeln aus. (5,3 g, d. h. 85 % d. Th.) Die Substanz schmilzt bei 128°.

4. **2-Chloracetylamino-ω-anilino-acetophenon** (XLII):

1 g 2-Chloracetylamino-ω-brom-acetophenon (B 6) und 0,65 g Anilin werden in 20 ccm Alkohol gelöst und die Lösung während 5 Minuten am Rückfluß gekocht. Die Lösung wird heiß filtriert. Beim Erkalten fällt ein Kristallpulver aus, das nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 136° schmilzt. Die Ausbeute beträgt ca. 85 % der Theorie.

0,1757 g Substanz gaben 14,75 ccm N_2 (17°, 703 mm)

$C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$ Ber. N 9,25 %
Gef. N 9,14 %

---

*) Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium F. Weiser in Basel ausgeführt.

5. **2-Acetylamino-ω-benzylanilino-acetophenon** (XXXV):

1 g 2-Acetylamino-ω-brom-acetophenon (B 4) wird mit 1,5 g Benzylanilin während 10 Minuten mit einer Lösung von 20 ccm Alkohol gekocht. Aus der filtrierten, erkalteten Lösung fallen grünliche Nadeln aus, die nochmals aus Alkohol unter Zusatz von Kohle umkristallisiert werden. Sie schmelzen bei 169°. (Ausbeute ca. 86 % d. Th.)

3,189 mg Substanz gaben 0,225 ccm N_2 (17°, 715 mm)

$C_{23}H_{22}O_2N_2$ Ber. N 7,82 %
Gef. N 7,81 %

6. **2-Benzoylamino-ω-benzylanilino-acetophenon** (XL):

Ein Gemisch von 1 g 2-Benzoylamino-ω-brom-acetophenon (B 3) wird mit 1,2 g Benzylanilin in 20 ccm Alkohol während 10 Minuten gekocht. Man filtriert die Lösung heiß, läßt erkalten, wobei sich ein Oel ausscheidet, das auf Zusatz von Alkohol fest wird. Nach dem Umkristallisieren aus viel Alkohol unter Zusatz von Kohle erhält man feine gelbe Nadeln, die bei 167—168° schmelzen.

3,380 mg Substanz gaben 0,205 ccm N_2 (21°, 722 mm)

$C_{28}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 6,66 %
Gef. N 6,69 %

7. **2-Aethoxalylamino-ω-benzylanilino-acetophenon** (XXVIII):

3 g 2-Aethoxalylamino-ω-brom-acetophenon (B 5) wird in 40 ccm Alkohol mit 3,9 g (2¼ Mol) Benzylanilin während 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Aus der heißfiltrierten Lösung scheiden sich bei Abkühlen gelbliche Nadeln aus, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol bei 143° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 85 % der Theorie.

0,1503 g Substanz gaben 9,3 ccm N_2 (21°, 700 mm)

$C_{25}H_{24}O_4N_2$ Ber. N 6,73 %
Gef. N 6,73 %

8. **2-Chloracetylamino-ω-benzylanilino-acetophenon** (XLIV):

Eine Lösung von 1 g 2-Chloracetylamino-ω-brom-acetophenon (B 6) und 1,25 g Benzylanilin in 20 ccm Alkohol wird während 10 Minuten unter Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Oel aus, das auf Zusatz von wenig Aether pulvrig

wird. In Alkohol umkristallisiert bilden sich lange, gelblichgrüne Nadeln, die bei 115° sintern und bei 128° schmelzen.

3,300 mg Substanz gaben 0,215 ccm N_2 (20°, 723 mm)

$C_{23}H_{21}O_2N_2Cl$	Ber. N	7,13 %
	Gef. N	7,22 %

9. **2-Acetylamino-ω-methylanilino-acetophenon** (XLV):

1 g 2-Acetylamino-ω-brom-acetophenon (B 4) wird mit 0,85 g Methylanilin in 20 ccm Alkohol unter Rückfluß 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nachdem man die Lösung heiß filtriert hat, fallen aus der erkalteten Lösung gelbe Kristalle aus, die aus Alkohol umkristallisiert bei 135° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 75 % der Theorie.

3,218 mg Substanz gaben 0,284 ccm N_2 (21°, 722 mm)

$C_{17}H_{18}O_2N_2$	Ber. N	9,92 %
	Gef. N	9,73 %

10. **2-Aethoxalylamino-ω-methylanilino-acetophenon** (XLVII):

1 g 2-Aethoxalylamino-ω-brom-acetophenon (B 5) wird in 40 ccm Alkohol mit 0,75 g Methylanilin in 20 ccm Alkohol unter Rückfluß 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Nachdem man die Lösung heiß filtriert hat, fallen aus der erkalteten Lösung gelbe Kristalle aus, die aus Alkohol umkristallisiert bei 175—176° schmelzen.

3,732 mg Substanz gaben 0,272 ccm N_2 (20°, 734 mm)

$C_{19}H_{20}O_4N_2$	Ber. N	8,23 %
	Gef. N	8,20 %

D. Ringschlüsse von 2-Acylamino-ω-arylamino-acetophenonen.

1. **2-Methyl-3-anilino-4-oxy-chinolin** (XXXII):

Eine Lösung von 1 g 2-Acetylamino-ω-anilino-acetophenon (C 1) in 40 ccm Alkohol und Wasser (1 : 1) und 3 ccm 30 % Natronlauge wird unter Rückfluß während 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit wird der Alkohol abgedampft, wobei 0,8 g (86 % d. Th.) eines grauweißen Produktes ausfallen. Dieses wird mit Wasser gewaschen und gibt, aus Alkohol umkristallisiert, lange weiße Nadeln, die in Benzol fast unlöslich sind und bei 302° schmelzen.

0,2545 g Substanz gaben 0,713 g CO_2 und 0,1363 g H_2O

$C_{16}H_{14}O\,N_2$	Ber. C	76,78	H 5,64 %
	Gef. C	76,45	H 5,99 %

2. **2-Phenyl-3-anilino-4-oxy-chinolin** (XXXIX):

0,5 g Benzoylamino-ω-anilino-acetophenon (C 2) wird in 13 ccm Alkohol und 7 ccm Wasser suspendiert und mit 1,65 ccm 30 % Natronlauge während einer halben Stunde zum Sieden erhitzt. Die nach dem Abkühlen tiefblaue Lösung wird mit 2n. Salzsäure auf pH 5 neutralisiert, wobei ein ziegelrotes Produkt ausfällt, das mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, feine gelbe Plättchen gibt, die bei 283—285° schmelzen.

2,781 mg Substanz gaben 0,223 ccm N_2 (18°, 732 mm)

$C_{21}H_{16}ON_2$	Ber. N 8,97 %
	Gef. N 9,06 %

3. **2-Carboxy-3-anilino-4-oxo-1,4-dihydro-chinolin** (XXII):

Nach *G. Cavin* [19]) stellt man diese Verbindung aus 2-Aethoxalylamino-ω-anilino-acetophenon (C 3) her, durch Ringschluß in alkoholisch-wässriger Lösung mit verdünntem Alkali.

4. **2-Oxymethyl-3-anilino-4-oxy-chinolin** (XLIII):

0,5 g 2-Chloracetylamino-ω-anilino-acetophenon (C 4) werden genau wie unter D 2 behandelt. Das Rohprodukt, welches zur Entfernung von Verunreinigungen mit Benzol aufgekocht wird, gibt, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe Nadeln, die bei 272° schmelzen.

2,480 mg Substanz gaben 0,231 ccm N_2 (21°, 732 mm)
3,695 mg Substanz gaben 9,77 mg CO_2 und 1,78 mg H_2O

$C_{16}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 72,16	H 5,30	N 10,52 %
	Gef. C 72,16	H 5,39	N 10,42 %

5. **2-Methyl-3-benzylanilino-4-oxy-chinolin** (XXXVI):

Ich versuchte diese Verbindung nach obigen Methoden des Ringschließens aus 2-Acetylamino-ω-benzylanilino-acetophenon (C 5) herzustellen, erhielt aber davon nur ganz geringe Mengen weißes Kristallpulver, das, aus wenig Alkohol umkristallisiert, bei 246° schmilzt.

2,901 mg Substanz gaben 0,218 ccm N_2 (17°, 714 mm)

$C_{23}H_{20}ON_2$	Ber. N 8,23 %
	Gef. N 8,31 %

Der Hauptanteil besteht jedoch aus der Base 2-Amino-ω-benzylanilino-acetophenon (XXXVII). Diese wurde aus Alkohol um-

kristallisiert und in langen weißen Nadeln erhalten, die bei 128° schmelzen.

3,764 mg Substanz gaben 10,98 mg CO_2 und 2,21 mg H_2O

$C_{21}H_{20}O\,N_2$ Ber. C 79,72 H 6,37 %
Gef. C 79,61 H 6,57 %

6. **2-Phenyl-3-benzylanilino-4-oxy-chinolin:**

Diese Verbindung konnte ich aus der Substanz C 6 nicht herstellen. Es trat Verseifung zum Amin D 5 ein.

7. **2-Carboxy-3-benzylanilino-4-oxy-chinolin** (XXIX):
3-Benzylanilino-4-oxy-chinolin (XXX):

0,5 g Aethoxalylamino-ω-benzylanilino-acetophenon (C 7) wird in 13 ccm Alkohol und 7,5 ccm Wasser suspendiert und mit 0,5 g Natriumhydroxyd während 1½ Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die von Verunreinigungen abfiltrierte grüne Lösung wird mit 2n. Salzsäure auf pH 5 neutralisiert, wobei eine Fällung entsteht. Der Niederschlag wird mit Ammoniumcarbonat behandelt, die Lösung mit Kohle aufgekocht, filtriert und mit 2n. Salzsäure wiederum auf pH 5 angesäuert. Es fällt wenig Säure aus, die aus wenig Alkohol umkristallisiert, bei 220° unter Zersetzung schmilzt.

3,143 mg Substanz gaben 0,211 ccm N_2 (17°, 714 mm)

$C_{23}H_{18}O_3N_2$ Ber. N 7,56 %
Gef. N 7,42 %

Der größere, in Ammoniumcarbonat unlösliche Teil wird aus Alkohol umkristallisiert und ergibt ein weißes kristallines Pulver, das bei 128° schmilzt. Es ist das Produkt XXX.

0,1774 g Substanz gaben 0,5258 g CO_2 und 0,0860 g H_2O
0,2140 g Substanz gaben 16,0 ccm N_2 (14°, 711 mm)

$C_{22}H_{18}O\,N_2$ Ber. C 80,95 H 5,56 N 8,58 %
Gef. C 80,88 H 5,43 N 8,32 %

8. **2-Oxymethyl-3-benzylanilino-4-oxy-chinolin:**

Es gelang mir nicht, diese Verbindung aus dem 2-Chloracetylamino-ω-benzylanilino-acetophenon (C 8) herzustellen.

9. **2-Methyl-3-methylanilino-4-oxy-chinolin** (XLVI):

1 g 2-Acetylamino-ω-methylanilino-acetophenon (C 9) wird in 25 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser suspendiert und das Gemisch

mit 2,5 ccm 40 % Natronlauge während 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols erhält man eine amorphe Fällung. Die Substanz kristallisiert aus Alkohol in rosettenförmigen Kristallen, welche bei 264—265° schmelzen.

3,052 mg Substanz gaben 0,286 ccm N_2 (22°, 722 mm)

$C_{17}H_{16}ON_2$	Ber. N 10,60 %
	Gef. N 10,30 %

10. **3-Methylanilino-4-oxy-chinolin** (XLVIII):

1 g 2-Aethoxalylamino-ω-methylanilino-acetophenon (C 10) wird in 25 ccm Alkohol mit 15 ccm Wasser suspendiert und das Gemisch mit 2,5 ccm 40 % Natronlauge während 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Schon nach kurzer Zeit fällt aus der Lösung eine weiße kristalline Substanz aus, welche aus Alkohol umkristallisiert, bei 121—122° schmilzt.

3,522 mg Substanz gaben 0,352 ccm N_2 (20°, 732 mm)

$C_{16}H_{14}ON_2$	Ber. N 11,19 %
	Gef. N 11,21 %

E. Benzoylierungen.

I. Benzoylierung der Säure XXII.

a) Mit Benzoylchlorid allein.

1. **3-Benzoylanilino-4-chlor-chinolin** (XXV):

1 g 2-Carboxy-3-anilino-4-oxy-chinolin (D 3) wird mit 5 ccm Benzoylchlorid während 2 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Zum Schlusse wird überschüssiges Benzoylchlorid abdestilliert. Aus der schmierigen, dunkelgefärbten Masse konnte, nach dem Auswaschen mit Aether und nach dem Umkristallisieren aus einer alkoholisch-wässrigen Lösung (1 : 1), eine weiße kristalline Substanz erhalten werden, die bei 158—159° schmolz. Das Produkt enthält Chlor.

0,2026 g Substanz gaben 0,0804 g AgCl.

$C_{22}H_{15}ON_2Cl$	Ber. Cl 9,88 %
	Gef. Cl 9,82 %

2. **3-Anilino-4-oxy-chinolin** (XXVI):

1 g der Säure D 3 wird im Oelbad auf 235° erhitzt, wobei Kohlendioxyd entwickelt wird. Es bleibt 0,6 g Substanz (71,0 % d. Th.),

die, aus Alkohol umkristallisiert, in gelben Plättchen ausfällt. Das Produkt schmilzt bei 230°.

2,475 mg Substanz gaben 0,260 ccm N_2 (17°, 714 mm)

$C_{15}H_{12}O\,N_2$	Ber. N 11,86 %
	Gef. N 11,62 %

Erhitzt man das Produkt XXVI mit überschüssigem Benzoylchlorid während 2 Stunden, destilliert dann das überschüssige Benzoylchlorid ab und entfernt die letzten Spuren von Benzoylchlorid durch Kochen mit Ammoniumcarbonat, so erhält man wiederum das 3-Benzoylanilino-4-chlor-chinolin (XXV).

b) Mit Pyridin und Benzoylchlorid in der Kälte.

3. **2-Carboxy-3-anilino-4-oxy-chinolin** (XXIII):

0,56 g 2-Carboxy-3-anilino-4-oxy-chinolin ($^2/_{1000}$ Mol) (D 3) werden mit 0,56 ($^4/_{1000}$ Mol) Benzoylchlorid in 2 ccm Pyridin mit einem Glasstab gut verrieben. Man läßt noch einige Stunden stehen bei Raumtemperatur und entfernt das Pyridin mit verdünnter Salzsäure. Der Rückstand wird in heißem Alkohol gelöst, unter Zusatz von Kohle gekocht und filtriert. Nach dem Erkalten fällt die monobenozylierte Säure amorph aus. Sie schmilzt bei 238° unter Zersetzung.

6,302 mg Substanz gaben 0,406 ccm N_2 (20°, 740 mm)

$C_{23}H_{16}O_4N_2$	Ber. N 7,29 %
	Gef. N 7,31 %

c) Mit Pyridin und Benzoylchlorid in der Wärme.

4. **Dibenzoyl-pyridinadditionsverbindung** (XXIV):

1 g 2-Carboxy-3-anilino-4-oxo-1,4-dihydro-chinolin (D 3) wird unter gelindem Erwärmen in 8 ccm Pyridin gelöst und zur warmen Lösung 4 ccm Benzoylchlorid zugegeben. Es bildet sich eine Pyridin-Benzoyl-additionsverbindung. Man erhitzt nun während 2—4 Minuten auf 100—110° und läßt erkalten. Nun gibt man eine 2n. Natriumcarbonatlösung hinzu. Es fällt ein braunrotes Produkt aus, das mit Alkohol verrieben wird. Nachdem man den Rückstand abgesaugt und mit Aether gewaschen hat, wird er aus Chlorbenzol umkristallisiert. Man erhält feine rote Nädelchen, die bei 276—277° schmelzen.

3,622 mg Substanz gaben 9,83 mg CO_2 und 1,48 mg H_2O
5,602 mg Substanz gaben 0,386 ccm N_2 (20°, 729 mm)

$C_{35}H_{25}O_5N_3$	Ber. C 74,06	H 4,44	N 7,40 %
	Gef. C 74,06	H 4,57	N 7,70 %

Zur Identifizierung der Säure XXII wurden noch hergestellt:

5. **Methylester des 2-Carboxy-3-anilino-4-oxo-1,4-dihydro-chinolins:**

Zu einer Suspension von 0,5 g 2-Carboxy-3-anilino-4-oxy-chinolin in 20 ccm Aether fügt man nach und nach eine aus 0,45 g Nitroso-methyl-harnstoff in 20 ccm Aether hergestellte Diazomethanlösung. Man schüttelt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist, destilliert den Aether ab, nimmt den Rückstand in Methanol auf, kocht mit Kohle und filtriert die Lösung heiß. Beim Erkalten kristallisieren schöne gelbe Kristalle aus, welche mit Aether gewaschen werden und bei 197° schmelzen.

3,810 mg Substanz gaben 9,70 mg CO_2 und 1,66 mg H_2O

$C_{17}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 69,37	H 4,79 %	
	Gef. C 69,48	H 4,88 %	

6. **Methylester des 2-Carboxy-3-anilino-4-methoxy-chinolins:**

Führt man den gleichen Versuch wie oben mit einer aetherischen Diazomethanlösung aus 1 g Nitroso-methyl-harnstoff aus, so erhält man nach Umkristallisieren aus Methanol schöne gelbe Plättchen, die bei 132° schmelzen.

3,949 mg Substanz gaben 10,16 mg CO_2 und 1,80 mg H_2O
4,132 mg Substanz gaben 5,801 mg AgJ

$C_{18}H_{16}O_3N_2$	Ber. C 70,12	H 5,23	$-OCH_3$	20,13 %
	Gef. C 70,21	H 5,10	$-OCH_3$	18,56 %

II. Benzoylierung offener Produkte.

7. **2-Acetylamino-ω-benzoylanilino-acetophenon** (XXXIII):

1 g 2-Acetylamino-ω-benzoylanilino-acetophenon (C 1) wird in 4 ccm Pyridin gelöst. Nun gibt man 1 ccm Benzoylchlorid hinzu und erwärmt 2—3 Minuten zum Sieden. Nach dem Erkalten gibt man verdünnte Salzsäure zum öligen Reaktionsprodukt und verreibt den Rückstand gründlich mit einem Glasstab. Nachdem die Masse zähflüssig geworden ist, gießt man die Salzsäure ab und wiederholt das gleiche mit Wasser. Zur Entfernung von überschüssigem Ben-

zoylchlorid wird Wasserdampf auf die Substanz geleitet. Nach dem Abkühlen erhält man 1,2 g einer festen Substanz (87 % d. Th.), die aus Alkohol in weißen Plättchen kristallisiert und bei 152° schmilzt.

2,868 mg Substanz gaben 0,188 ccm N_2 (17°, 714 mm)

$C_{23}H_{20}O_3N_2$	Ber. N 7,52 %
	Gef. N 7,25 %

8. **2-Aethoxalylamino-ω-benzoylanilino-acetophenon** (XXVII):

3,5 g 2-Aethoxalylamino-ω-anilino-acetophenon (C 3) wird in 14 ccm Pyridin mit 3 ccm Benzoylchlorid wie oben benzoyliert. Ich erhielt aus Alkohol ein weißes kristallines Produkt, das bei 164—165° schmolz.

0,1200 g Substanz gaben 7,15 ccm N_2 (16°, 703 mm)

$C_{25}H_{22}O_5N_2$	Ber. N 6,51 %
	Gef. N 6,51 %

III. Ringschluss der offenen Benzoylprodukte.

9. **2-Methyl-3-benzoylanilino-4-oxy-chinolin** (XXXIV, XXXVIII):

Eine Lösung von 0,5 g 2-Acetylamino-ω-benzoylanilino-acetophenon (E 7) in 13 ccm Alkohol und 7 ccm Wasser mit 1,65 ccm 30 % Natriumhydroxydlösung wird während 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Substanz geht zuerst glatt in Lösung, es entsteht jedoch bald eine Ausscheidung. Der Niederschlag wird abgesaugt und für sich behandelt. Das Filtrat wird mit 2n. Salzsäure neutralisiert, wobei eine voluminöse gelbe Fällung entsteht. Das Produkt wird aus wenig Alkohol umkristallisiert und gibt ein farbloses Kristallpulver, das bei 268—272° schmilzt. Diese Substanz ist das erwähnte Chinolinderivat.

3,330 mg Substanz gaben 0,240 ccm N_2 (20°, 722 mm)

$C_{23}H_{18}O_2N_2$	Ber. N 7,90 %
	Gef. N 7,98 %

Der oben erwähnte Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, in Alkohol aufgenommen und nach Aufkochen mit Kohle aus der Alkohollösung in schönen bis zu 2 cm langen Kristallen erhalten. Die Substanz ist das 2-Amino-ω-benzoylanilino-acetophenon, das bei 145° schmilzt.

3,492 mg Substanz gaben 0,274 ccm N_2 (20°, 723 mm)

$C_{21}H_{18}O_2N_2$	Ber. N 8,48 %
	Gef. N 8,61 %

Versuch zur Darstellung des 2-Carboxy-3-benzoylanilino-4-oxy-chinolins:

Ein Gemisch von 1 g 2-Aethoxalylamino-ω-benzoylanilino-acetophenon (E 8), 26 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser wird mit 2,5 ccm 30 % Natriumhydroxydlösung 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die zuerst gelbe Lösung färbt sich sofort tiefblau. Beim Ansäuren fällt ein gelbes Produkt aus, das in Ammoniumcarbonat gelöst wird. Die Lösung wird mit Kohle aufgekocht, abfiltriert und mit 2n. Salzsäure wiederum angesäuert, wobei die offene Säure ausfällt. Das erhaltene 2-Oxalylamino-ω-benzoylanilino-acetophenon schmilzt bei 151°.

1,238 mg Substanz gaben 0,079 ccm N_2 (17°, 714 mm)

$C_{23}H_{18}O_5N_2$ Ber. N 6,96 %
Gef. N 7,06 %

Wird die Reaktionsdauer verlängert, so erhält man nicht die gewünschte geschlossene Säure, sondern wiederum das unter E 9 beschriebene Amin vom Smp. 145°.

Literaturverzeichnis.

[1]) B. **59,** 1815 (1926).
[2]) B. **36,** *2762* (1903).
[3]) D e s s o u l a v y, Dissertation, Zürich (1909).
[4]) B. **59,** 1918 (1926).
[5]) Helv. **23,** 469 (1940).
[6]) B. **62,** 2158 (1929).
[7]) D. R. P. 279196; C. **1914** II, 1136.
[8]) D. R. P. 270943; C. **1914** I, 1043.
[9]) S o c. **1933,** 1002.
[10]) Helv. **26,** 1869 (1943).
[11]) D. R. P. 247154; C. **1912** II, 76.
[12]) Soc. **1936,** 1474.
[13]) D.R.P. 259145; C **1913** I 1743; Z.ang. Ch. **27,** 144 (1914).
[14]) B. **59,** 1827 (1926).
[15]) Soc. **1932,** 2783.
[16]) Helv. **17,** 113 (1934).
[17]) Helv. **20,** 132 (1937).
[18]) Helv. **24,** 158 (1941).
[19]) G. C a v i n, Dissertation, Freiburg (Schweiz).
[20]) Soc. **1934,** 1517.
[21]) B. **33,** 2647 (1900).
[22]) B. **17,** 965 (1884).
[23]) Helv. **24,** 172 (1941).
[24]) Helv. **20,** 915 (1937).
[25]) B. **60,** 1369 (1927).
[26]) Soc. **1934,** 1518.
[27]) Soc. **1930,** 1130.
[28]) C a m p s, Arch. Pharm. **239,** 597 (1901).
[29]) Helv. **20,** 916 (1937).

Curriculum vitae.

Am 26. August 1921 wurde ich, Anton Schürch, in Rothenburg, Kanton Luzern, als Sohn des Anton Schürch und der Maria Schürch-Eggerschwiler geboren.

In Rothenburg besuchte ich während sechs Jahren die Primarschule. An Ostern 1934 zog ich ans Kollegium Sarnen, wo ich im Jahre 1938 meine Studien mit dem Handelsdiplom abschloß. Hierauf besuchte ich während zweieinhalb Jahren die Realschule der Kantonsschule in Luzern, wo ich auch im Sommer 1940 die Matura bestand. Nach Absolvierung der Rekrutenschule immatrikulierte ich mich im Sommersemester 1941 an der Universität Bern, um Chemie zu studieren. Seit dem Sommersemester 1943 studierte ich an der Universität Freiburg, wo ich am Chemischen Institut diese These erarbeitet habe. Am 1. Januar 1947 wurde ich zum Assistenten am selben Institut ernannt.

Ich besuchte Vorlesungen und Uebungen bei folgenden Herren Professoren in Bern:

Feitknecht, Flatt, Signer, Greinacher und Schopfer; in Freiburg: de Diesbach, Chardonnens, Giovannini, Bays, Blum, Dessauer, Halbig, Kälin, Pfluger, Schuler und Ursprung.

Es ist mir eine Freude, an sie meinen aufrichtigsten Dank zu richten.